⑩ 日本国特許庁(JP)

① 特許出額公開

平1-104684 ⑫ 公 開 特 許 公 報 (A)

@Int_Cl_4

識別記号

庁内整理番号

@公開 平成1年(1989)4月21日

C 09 K 11/08 // H 01 J 31/15

F-7215-4H G-7215-4H E-6722-5C

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

発光組成物

昭62-263224 ②特 顋

23出 71 昭62(1987)10月19日

明 ⑦発 老 髙 橋 文 夫

堯

神奈川県小田原市成田1060番地 化成オプトニクス株式会

社内

砂発 明 者 * 島

彦 邦

神奈川県小田原市成田1060番地 化成オプトニクス株式会

社内

砂発 明 畏 谷 老

神奈川県小田原市成田1060番地 化成オプトニクス株式会

社内

化成オプトニクス株式 の出 顖

東京都港区芝大門12番7号

会社

90代 理 人 弁理士 柳田 征史 外1名

1. 発明の名称

発光組成物 .

- 2. 特許請求の範囲
- (1) 組成式が (2 n 1-x , Cdx) S (但し、x は0 ≤x ≤1 なる条件を満たす数である)で表わされ る硫化物を母体とし、その表面に酸化亜鉛(Zn O) もしくは熱処理により酸化亜鉛 (Zn O) に 変わりうる化合物とアルミナとを付着させてなる 硫化物蛍光体と導電性物質との混合物からなるこ とを特徴とする発光組成物。
- (2) 上記アルミナの付着量がアルミニウムの量に換 算してOより多く850ppe以下であることを特徴と する特許請求の範囲第1項記載の発光組成物。
- (3) 上紀敏化亜鉛もしくは熱処理により酸化亜鉛に 変わりうる化合物の付符量が距斜の量に振算して 0.005 ないし1.0 重数%であることを特徴とする 特許請求の範囲第1項または第2項記載の発光組 成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野).

本発明は発光組成物の改良に関する。更に群し くは、特に加速電圧数百V以下の低速電子線励起 下で高輝度の発光を示し、かつ、長時間使用によ る経時的な発光輝度低下を低減させた発光組成物 に関する。

(従来の技術)

従来より、加速電圧が1KV以下、特に数百V 以下の低速電子線の励起によって高輝度に発光す る蛍光体として、亜鉛付活亜鉛蛍光体(2 n O: Zn)がよく知られている。このZn O:Zn は 低速電子線で励起した場合に高輝度の緑白色発光 を示し、これを蛍光膜として用いた蛍光表示管は 卓上電子計算機、車級用計器、VTR等の電気製 品などの表示素子として広く用いられている。

近年、蛍光表示管の利用分野が拡大されるにつ れて蛍光表示管の発光色の多様化が望まれるよう になり、低速電子線励起下で緑色以外の発光を示 す殖光材料の開発が盛んに辿められてきた。その

特別平1-104684(2)

結果、いくつかの発光材料が見出されたが、その 中のひとつとして組成式 (Zai-x, Cdx) S (但し、x は0 ≤x ≤l なる条件を満たす数であ る) で表わされる硫化物を母体とし、これに亜鉛 (Zn)、组(Ag)、金(Au)、銅(Cu)、 マンガン(Ma) 等を付活し、さらに必要に応じ てハロゲン、アルミニウム (A Q) 、ガリウム (Ca)、インジウム(la) 等を共付活してな る硫化物蛍光体(以下、組成式 (Zn 1-x , Cdx) S (但し、x は0 ≤x ≤1 なる条件を満たす数で ある) で表わされる硫化物を母体とする蛍光体を 総称して「(Zn l-x , Cdx) S系硫化物蛍光体」 と略称することにする) に酸化インジウム (1 n z O3)、酸化亜鉛(Zn O)、酸化錫(Sn O 2) 等の導電性物質を混合してなる発光組成物が 知られている(特公昭59-33153号、特公昭59-831 55号、特開昭55-23104号、特開昭55-23106号等各 照)。これらの発光組成物は加速電圧が1KV以 下の低速電子線励起により、その発光組成物の構 成成分の1つである (Zni-x, Cdx) S系硫化

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、(2n l-x , C dx)S系硫化物 蛍光体を主成分とする発光和成物を蛍光速として 用いた蛍光表示管は、これを長時間動作させていると蛍光膜中の(2n l-x , C dx)S系硫化物蛍 光体の劣化もしくは鞍蛍光体の分解生成物のフィラメントへの付替等に起因すると思われる蛍光面の輝度低下や発光ムラが生じ易いという大きな欠点を有しており、従って、低速電子線による長時間の励起下でも劣化もしくは分解が少なく、発光輝度の低下や発光ムラを起こしにくい発光組成物の開発が登まれていた。

本発明は上記の要望に載みてなされたものであり、加速起圧が1KV以下、特に、数百V以下の

低速電子線励起下で、高輝度の発光を示し、かつ、これを蛍光膜として用いて長時間発光させた場合にも劣化や分解が少なく、経時的な発光輝度の低下や蛍光膜面の発光ムラの起こりにくい発光組成物を提供することを目的とするものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは上記目的を達成するために (Znl-x, Cdx) S系版化物蛍光体の表面処理法、特に表面処理剤について種々検討を重ねた結果、

(Zni-x. Cdx)S系数光体の表面に酸化亜鉛(ZnO)又は熱処理により酸化亜鉛(ZnO)に変わり得る化合物(以下ZnO化合物と総称する)とアルミナとを同時に付着させる処理を施した(Zni-x. Cdx)S系硫化物数光体を発光組成物の構成成分として用いることにより、上記目的が達成できることを見出し、本発明に至った。

させてなる硫化物蛍光体と導電性物質との混合物 からなることを特徴とする。

以下、本発明の発光組成物の製造方法について説明する。

本発明の発光組成物の製造方法は表面に 2 n O 化合物とアルミナとを付留させてなる(2 n 1-x . C dx) S 系硫化物蛍光体を発光組成物の構成成分の1つとして用いること以外は、蛍光体と導電性物質との混合物からなる従来の発光組成物と同様であり、アルミナと 2 n の化合物とを付發させてなる(2 n 1-x . C dx) S 系硫化物蛍光体に公知の方法により導電性物質を混合又は付着させることによって製造される。

即ち、次に述べる方法によって最初に Zn の化合物とアルミナとを付着させた (Zn 1-x, Cdx) S系硫化物蛍光体を翻裂する。

先ず、最初に純水中に所望の組成を有する(2nl-x, Cdx)S系硫化物蛍光体を投入して充分に提件し、懸濁させる。本発明の発光組成物に用いられる(2nl-x, Cdx)S系硫化物蛍光体と

特開平1-104684(3)

LT L Z n S : Z n 、 Z n S : Ag , C 1 、 Z a S: Ag, CI, LI, Zn S: Ag, AQ, Z n S: Mn. Cl. (Zn, Cd) S: Cu, A Q, (Zn, Cd) S: Au, AQ, (Zn, C d)S:Au, Cu, A見、Cd S:Ag みをは じめとする、組成式が(Znl-x, Cdx)で扱わ される硫化物母体を亜鉛(Zn)、銀(Ag)、 頻 (Cu), 企 (Au), マンガン (Mn) 等の 付活剤で付活し、更に、必要に応じてこれにアル ミニウム (AQ) , ハロゲン元素 (C1、Bェ、 I又はF) 等の第1の共付活剤並びにアルカリ金 風元衆 (Li, Na, K, Rb, 又はCs), ガ リウム (Ca), インジウム (Ia) 等の第2の 共付活剤で共付活してなる公知の硫化物であれば いづれも用いられうるが、これらの硫化物蛍光体 の中でも上記組成式中のx値の範囲がほぼ0.8~ 0.7 にあるZn SとCd Sとの固溶体を母体とす る硫化物蛍光体を用いた時、得られる発光組成物 の経時的な発光輝度低下の度合いをより小さくす ることが出来る。

塩、炭酸塩、ハロゲン化物、ヒドロキシ塩等の、 100 ℃~700 ℃の温度での加熱処理によって熱分 解し、少なくともその一郎がこれ 0に変わり得る Zn O化合物が用いられる。しかしながら(Zn 1-x, Cdx) S系硫化物蛍光体にアルミナと共に Zn O化合物を付着させる場合、上述のように、 単にこの硫化物蛍光体とアルミナとを懸濶させた 溶液中に 2 n O 化合物を添加し、そのまま沪汲ま たは蒸発乾団して、最初に添加した2n O化合物 そのものをアルミナと共にこの硫化物蛍光体に付 望させるのではなく、水に可溶性の Z n O 化合物 を添加し、この溶液中にNH, OH, Na OH等 のアルカリや炭酸アンモニウム、移酸等を加えて 最初に添加した Zn O化合物を水酸化物、炭酸塩、 確酸塩等として折出させ、これを共存するアルミ ナと共に磁化物蛍光体の表面に付着させた方が得 られる発光組成物の経時的な発光輝度の低下を抑 制する上でより好ましく、従って用いられる Z n O化合物としては硫酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物 苺、水溶性の Z n O化合物を用いるのが好ましい。 次に、(2 n i-x 、 C dx) S 系硫化物 致光体の水懸 融液中に所定量のアルミナと Z n O 化合物とを投入し、充分に 概律した後、 P 過または 落発を 励し、次いで I 30 で以上の 温度で乾燥することによって本発明の 発光和成物の一方の 構成成分である Z n O 化合物とアルミナとを表面に付着させた(Z n i-x 、C dx) S 系硫化物 蛍光体を得る。

(Zni-z, Cdx) S系硫化物蛍光体に付着させるアルミナとしてはαーアルミナ、βーアルミナ、γーアルミナ等の種々の形のアルミナの外、アルミナ水和物(アルミナソル)や水酸化アルミーウムを加熱してその一部を設かして「アルミナ」とた設水生成物(これらを総称して「アルミナ」という)が用いられる。この場でいいのが好ました。やは出来る限り粒子径の小ったの超散粒子のアルミナに平均粒子径が1μm以下の超散粒子のアルミナを水に分散させたアルミナソルを用いるのが良い。

また、(2 n l-x . Cdx)S系硫化物蛍光体に 付荷させる 2 n O化合物としては酸化亜鉛(2 n O)又は亜鉛(2 n)の水酸化物、硫酸塩、硝酸

一方、得られる発光組成物の初期の発光輝度の点からは(Znl-x. Cdx)S系硫化物蛍光体の表面には最終的に少なくとも Zn Oが付着しているのが望ましく、そのため、上述の Zn O化合物の中でも熱分解選成が低く、熱処理を加えることにより容易に Zn Oに変わり易い等の点から Zn O化合物として Zn の水酸化物を用いてこれをアルミナと兆に(Znl-x. Cdx)S系硫化物蛍光体に付迎させるか、又は(Znl-x. Cdx)S系硫化物蛍光体に付迎させるか、又は(Znl-x. Cdx)S系硫化物蛍光体に付迎させるか、又は(Znl-x. Cdx)S系硫化物蛍光体に付迎させ、これをアルミナと共に(Znl-x, Cdx)S系硫化物蛍光体に付超させ、これをアルミナと共に(Znl-x, Cdx)S系硫化物蛍光体に付超させるのがより好ましい。

次に、上述のようにして製造された Za O化合物とアルミナとを表面に付着してなる (Zn l-x, Cdx) S系硫化物蛍光体は本発明の発光組成物のもう一方の構成成分である導電性物質と乳鉢、ポールミル、ミキサーミル等を用いて充分に混合するか、この硫化物蛍光体の表面に例えば接着剤と

特朗平1-104684(4)

してゼラチンとアラビアゴムを用いる方法(特公昭54-3877 号公報参照)、静電鹽市法(特公昭54-44275号公報参照)、エチルセルロース、ニトロセルロース等の有機パインダーを用いる方法(特公昭82-38288号公報参照)等の公知の方法で導電性物質を付着させることによって本発明の発光組成物が得られる。

本発明の免光組成物に用いられる事電性物質としては酸化インジウム(IngOs)、酸化亜鉛(2nO)、酸化銀(SnOz)、酸化チタン(TlOz)、酸化タングステン(WOs)、酸化カドミウム(CdS)、酸化カドミウム(CdS)、硫化痢(CuzS)、碳化カドミウム(CdS)、硫化痢(CuzS)、碳化カドミウム(Cd对免光组成物に用いられるものであればいが不過である。また、(2nl-x, Cdx)S系統化物質との混合重量比は用いる事業によって変わりうるが、低速物質をよりではないのである。世界では大きないのである。また、(2nl-x, Cdx)S系統化の事業では大きないのである。とは、1の範囲といるように配合した時、実用に供

しうる高輝度の発光組成物が得られる。

第1図および第2図はそれぞれ (Zno.ss. C d o. 4s) S: Ag, Cl, Li 蛍光体とアルミナ ソルと亜鉛 (Zn) に換算して0.1 重量%のZn O (2g の化合物として破酸亜鉛を用い、これを アルカリによって一旦水酸化物として被殺させ、 次に熱処理により 2 a Oに変化させた) とを表面 に付泊させてなる (Zn o. ss, Cd o. 4s) S:A 8、C1、LI 蛍光体に対して導電性物質として 10重量%の10203を混合してなる本発明の発 光組成物を蛍光膜として用いた蛍光表示管を80V の陽極プレート電圧で動作させた時の、各蛍光表 示管の蛍光膜に使用された発光組成物中の (Zn o. ss. Cd o. ss) S: Ag, Cl. Li 世光体に 付着するアルミナ付着量(アルミニウムの重量に 換算した値)と蛍光表示管の相対初期発光輝度と の関係 (第1図) 並びにこの蛍光表示管を1000時 関点灯した後の相対発光輝度との関係 (第2図) をそれぞれ例示するグラフである。

第1図および、第2図からわかるように (Zn

0.55、Cd 0.45) S:Ag, C1, L1 蛍光体に 2n Oと共にアルミナを付着させると、これを用いた発光和成物においては初期の発光輝度はアルミナの付程量の増加と共に漸次低下するものの10 00時間点灯後の発光輝度はアルミナの付着量がおよそ850ppn以下の場合に限り、アルミナを付着させない(Zn 0.55、Cd 0.45) S:Ag, C1, L1 蛍光体を用いた場合より高くなり、長時間点灯した場合の経時的な発光輝度の低下が少ない。

また本免明の発光組成物においてアルミナと共に (Znoss, Cdoss) S:Ag, Cl, Ll 蛍光体に付着させる Zn Oの付替量が0.005 重量 %以下であっても、逆に1重量%以上であっても、 (2noss, Cdoss) S:Ag, Cl, Ll 蛍光体のアルミナの付着量を増やしても1000時間 点灯後における発光輝度はそれほど高くなく、アルミナを付着させたことによる効果が顕著には認められなかった。

なお、第1図および第2図には硫酸亜鉛から生

成させた 2 n O (0.1 重量%の 2 n) と、アルミ ナとを付着した (Zn o. 55, Cd o. 45) S: Ag, Cl. Li 蛍光体とIn z O g (10重重%の母電 性物質)との混合物からなる発光組成物を用いた 蛍光表示管について (Zno.ss. Cdo.4s) S: Ag. Cl. Ll 蛍光体中のアルミナ付箱益と蛍 光表示管の初期発光輝度並びに1000時間点灯後の 発光輝度との相関を例示しているが、これらの相 関は(Znl-x, Cdx)S系硫化物蛍光体として (Zn a, ss, Cd a, 4s) S: Ag, Cl, Ll以 外の蛍光体を用いた場合も、Znの化合物として 硫酸亜鉛以外の化合物を用いた場合も、またIn 203以外の遊戯性物質を用いた場合にもほぼ第 1 図並びに第2 図と類似の相関が認められ、発光 組成物の一成分である (2 n 1-x , Cdx) S系硫 化物蛍光体に付着させるアルミナおよび2n O化 合物の付着量がそれぞれおよそ850ppm以下、およ び0.005 重量%~1 重量%の範囲にある場合、得 られる発光組成物を蛍光膜とする蛍光表示管は是 時間点灯後の経時的な発光輝度低下が少ないこと

特開平1-104684 (5)

が確認された。

(实 施 例)

次に実施例により本発明を説明する。

実施例1.

(Zn o. ss. Cd o. 4s) S: Ag, C1, L1 **蛍光体100 gを400 mlの純水に入れ、10分程度提** 枠を続けた後に、固形分10%以上のアルミナソル 溶液0.68ccを消下し投煙を続けた。この懸濁液と は別に、硫酸亜鉛 ((Zn SO₄)・7 H₂ O) 230 gを50㎡の純水に溶解し、充分提拌した後に 上記懸濁液に加えた。10分程度操作した後にこの 懸濁液中にNa OHを少益ずつ添加し、州をおよ そ9に調整し、蛍光体表面にアルミナをともなっ た水酸化亜鉛を折出させた。この懸濁液を脱水し た後に、耐熱容器に入れ180 ℃に保たれた電気炉 中で24時間ペーキングした後に取りだし、製面に A Q 量に換算して200ppmのアルミナと、Za 量に して約0.1 重量%の2n Oを付着させた(2n o. ss, Cdo. ss) S: Ag, Cl, Ll 蛍光体を得 t= -

ると共に、発光ムラも少なかった。

実施例2

発光組成物原料として(Zno.53, Cdo.43) S: Ag, Cl, Li 蛍光体に替えて表1の原料 欄に記載の蛍光体を用いること、0.68ccの固形分10%以上のアルミナソル溶液に替えて表1の原料 欄に記した量のアルミナソル溶液を使用すること および50mlの純水に溶解した230 嘘の確酸亜鉛 ((2nSO.)・7H2O) に替えて100 mlの純水に溶解した450 嘘の2nSO.4・7H2Oを使用すること以外は実施例1と同様にして各蛍光体にそれぞれ表1の組成欄に記載した付着量のアルミナおよび2nOを付着させた。

次にこのようにして得たアルミナおよび2 n O を付着させた各蛍光体と I n z O s とを表 I の 和 成 欄に記載した配合比で混合し、実施例 1 の 発光 和 成物 [I] と同様にして、発光和成物 [I] , [II] および [IV] を 製造した。

これとは別に比較のため、表面にアルミナと2 n Oとを付着した上記各蛍光体に替えて表面にア

これとは別に比較のため、表面にアルミナと 2 n O とを付着した (2 n o. ss, Cd o. 4s) S: A g, Cl, Ll 蛍光体に替えて表面にアルミナも 2 n O も付着していない (2 n o. ss, Cd o. 4s) S: A g, Cl, Ll 蛍光体を用いる以外は発光 組成物 [1] と同様にして発光組成物 [R-1] (従来の発光組成物) を観造した。

次いで発光組成物 [I] および発光組成物 [R - I] をそれぞれ用いて変光表示管 [I] および 蛍光表示管 [R - I] (従来の蛍光表示管)を作 製し陥極プレート電圧30Vの駆動条件で1000時間 点灯した後、夫々の蛍光表示管の発光輝度を測定したところ、蛍光表示管 [I] の発光輝度は蛍光 表示管 [R - I] のそれのおよそ118 %であり、1000時間点灯後の発光輝度低下が客しく改善され

ルミナも Zn Oも付替していない上記各食光体を用いる以外は発光組成物 [II]。 [III] および [IV] と同様にして発光組成物 [R-II]。 [R-III] および [R-IV] (いづれも従来の発光組成物) を製造した。

次いで発光組成物 [I] . (II] . (IV] および発光組成物 [R - II] . [R - II] まよび [R - IV] をそれぞれ用いて蛍光表示管 [II] . [II] . [IV] および蛍光表示管 [R - II] . [II] および[R - II] . [R - I

特開平1-104684(6)

の経時的な発光輝度低下が著しく改善されると共 に発光ムラも少なかった。

表 1

允光和成物No.	既	料		組 成		
	蛍光体 組成		Zn SO4 · 7H ₂ O 然加量	アルミナ付着量	21 OG25	蛍光体/in₂Os 混合宜量比
[[]	(Zn o. 22, Cd o. 70) S: Ag, Cl, Ng	0. 15ml		1 2 Oppu	0. 2vt%	95/5
(m)	(Zn o. o , Cd o. r) S : Au , A Q, Na	0. 28ml	450eg	200pp	0. 2vt%	85/15
[V]	Zn S: Cu, A'Q, Na	0. 20ml	450 mg	150 ppe	0. 2vt%	80/20

宏 2

蛍光表示管 胞	使用された発光和成物	1000時間点灯後の相対発光輝度
(II).	発光組成物 [1]	117
(R - D)	発光組成物 [R-[]	100
(m)	発光組成物 [四]	110
(R - III)	発光組成物 [R-II]	100
[IV]	免光相成物 [Ⅳ]	113
[R -IV]	抢光和成物 [R-IV]	100

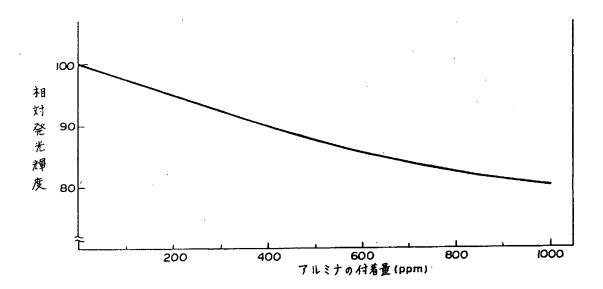
(発明の効果)

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の発光組成物中に含まれる硫化物質光体に付着したアルミナの付着量とこの発光 組成物からなる蛍光表示管の初期発光輝度との関係を示すグラフである。

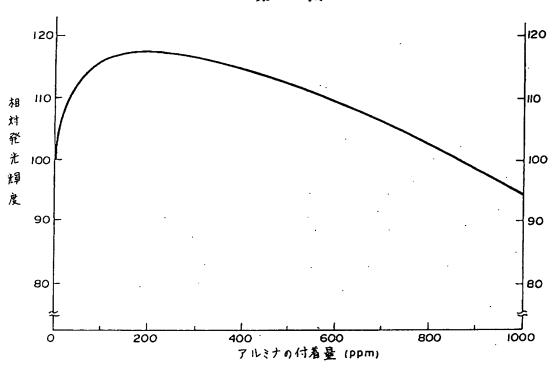
第2図は本苑明の発光組成物中に含まれる硫化物変光体に付替したアルミナの付替盤とこの発光組成物からなる蛍光表示管の1000時間点灯後における発光財政との関係を示すグラフである。

第1図



特別平1-104684(8)

第 2 図



超和 63 年 01 月 26 日

£060 62 E

第263.224 号

2. 発明の名称

3. 福正をする名

事件との関係

特許出版人

東京都度区芝大門二丁目12番7月

化成オプトニクス株式会社

代表卷

東京都港区六本木5-2-1

ほうらいやビル7軒

03-479-2367

(7318) 弁理士 柳田征史

5. 雑正命令の日付

自見利正

明細書の「発明の詳細な説明」の概 6. 補正の対象

1) 明磁書第2頁第11行

「亜鉛付領亜鉛」を「亜鉛付活酸化亜鉛」と補正する。

2) 阿第5頁第12行

「Zn O化合物」を「Zn の化合物」と補正する。

3) 四第7頁第6行

「(Zn1-x、Cdx)」を「(Zn1-x、Cdx) S」と接正す。

4) 同第5頁第20行、第8頁第2、6、19行、第9頁第4、 6、8、9、11、14、18~19、20行、および節・

10頁第4、15行の「ZnO」を「Znの」と補正する。

5) 网第10頁第6行

「からZn O」を「からZn の」と補正する。



高海 (衛)